

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-302981

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/02
C08J 3/24
C08L 83/05
// C08F 8/00

(21)Application number : 11-110768

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 19.04.1999

(72)Inventor : KUSAKABE MASATO
FUJIMOTO KAZUhide
IWAKIRI HIROSHI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition improved in the mechanical strength of the cured product thereof without impairing the quick curability thereof at high temperatures by including a polymer having an alkenyl group at its end, specific compound and specific platinum complex catalyst.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) a polymer having at its end an alkenyl group of the formula $H_2C=C(R_1)$ or the formula $HC(R_1)=CH$ (R_1 is a $\leq 10C$ hydrocarbon group), (B) a compound having at least 2 hydrosilyl groups in the molecule and (C) a platinum complex catalyst containing no conjugated base of a strong acid as a ligand, at preferably 10^{-1} to 10^{-8} mol, more preferably 10^{-3} to 10^{-6} mol, per mol of the unsaturated group in the component A. The component C is preferably a platinum-vinylsiloxane complex, and especially preferably platinum-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex, platinum-1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane complex or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-302981
(P2000-302981A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C E Y	C 0 8 J 3/24	C E Y 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z 4 J 1 0 0
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	
// C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-110768

(22) 出願日 平成11年4月19日 (1999. 4. 19)

(71) 出願人 000000941

鎭淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 日下部 正人

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8

(72) 発明者 藤本 和秀

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8

(72) 発明者 岩切 浩

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8

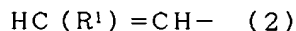
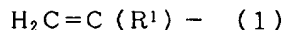
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 ヒドロシリル化を利用する硬化系において、高温での速硬化性を損なわずに、硬化物の機械強度を向上すること。

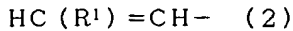
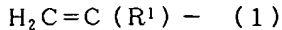
【解決手段】 (a) 一般式 (1) または (2) :



(式中R¹は炭素数10以下の炭化水素基)で示されるアルケニル基を末端に有する重合体、(b)分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物、及び(c)強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒を必須成分とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 一般式1または2:



(式中 R^1 は炭素数10以下の炭化水素基)で示されるアルケニル基を末端に有する重合体、(b)分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物、及び(c)強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項2】 R^1 がメチル基である、請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】白金錯体が、白金-ビニルシロキサン錯体である、請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】白金錯体が、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体である、請求項1〜3記載の硬化性組成物。

【請求項5】(a)成分の重合体の主鎖が、ポリエーテル系重合体である請求項1〜4記載の硬化性組成物。

【請求項6】ポリエーテル系重合体の、サイズ排除クロマトグラフィーで測定した分子量分布が、1.6以下、分子量が3000〜50000である請求項5記載の硬化性組成物。

【請求項7】(a)成分が、水酸基末端ポリエーテルに対し、Williamsonエーテル合成反応を2回以上に分割して行うことにより得られる重合体である、請求項5または6記載の硬化性組成物。

【請求項8】(a)成分の重合体の主鎖が、炭化水素系重合体である請求項1〜4記載の硬化性組成物。

【請求項9】(a)成分の重合体の主鎖が(メタ)アクリル系重合体である請求項1〜4記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ヒドロシリル化反応によって硬化する、機械特性が改善された硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、硬化してゴム状物質を生成する硬化性組成物としては、各種のものが開発されている。この中で、1分子中に1個以上のアルケニル基を有する重合体を、1分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する硬化剤を用いて架橋するものは、常温付近で比較的長いポットライフを有し、加熱することによって急速に硬化する等の特徴を有する。重合体の主鎖骨格としては、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、炭化水素系等のものが開発され、電気・電子材料用封止剤、ポッティング剤、歯科用印象材等に利用されている。

【0003】

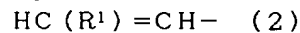
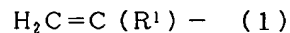
【発明が解決しようとする課題】この、いわゆるヒドロ

シリル化反応を用いた硬化物は、架橋部分が柔軟でかつ極性の低い炭素-珪素結合により構成されるため、極性の高いウレタン架橋やエポキシ架橋を用いた硬化物に比較して、機械強度、具体的には引張り破断強度、圧縮強度、硬度等が低いという問題があった。機械強度の向上のために、通常は炭酸カルシウム、カーボンブラック、シリカ等の補強性充填剤が配合されるが、ポリマー骨格および架橋構造の面から、その向上にも限界があった。

【0004】本発明の目的は、ヒドロシリル化反応を用いる硬化系の特徴である、高温での速硬化性を損なうことなく、硬化物の機械強度を改良することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ヒドロシリル化反応を用いた硬化物の機械強度を向上させるべく鋭意検討した結果、重合体の末端に特定のアルケニル基を使用することにより上記目的が達成されることを見出した。すなわち本発明は、(a)一般式1または2:



(式中 R^1 は炭素数10以下の炭化水素基)で示されるアルケニル基を末端に有する重合体、(b)分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物、及び(c)強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒を必須成分とする硬化性組成物に関する。

【0006】好ましい実施形態としては、 R^1 がメチル基である、前記硬化性組成物に関する。

【0007】さらに好ましい実施形態としては、白金錯体が、白金-ビニルシロキサン錯体である、前記硬化性組成物に関する。

【0008】さらに好ましい実施形態としては、白金錯体が、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体である前記硬化性組成物に関する。

【0009】さらに好ましい実施形態としては、(a)成分の重合体の主鎖が、ポリエーテル系重合体である前記硬化性組成物に関する。

【0010】さらに好ましい実施形態としては、ポリエーテル系重合体の、サイズ排除クロマトグラフィーで測定した分子量分布が、1.6以下、分子量が3000〜50000である前記硬化性組成物に関する。

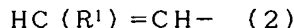
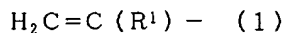
【0011】さらに好ましい実施形態としては、(a)成分が、水酸基末端ポリエーテルに対し、Williamsonエーテル合成反応を2回以上に分割して行うことにより得られる重合体である、前記硬化性組成物に関する。

【0012】別の好ましい実施形態としては、(a)成分の重合体の主鎖が、炭化水素系重合体である前記硬化性組成物に関する。

【0013】別の好ましい実施形態としては、(a) 成分の重合体の主鎖が(メタ)アクリル系重合体である前記硬化性組成物に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の目的は、(a)一般式1または2:



(式中 R^1 は炭素数10以下の炭化水素基)で示されるアルケニル基を末端に有する重合体、(b)分子中に2個以上のヒドロシル基を有する化合物、及び(c)強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒を必須成分とする硬化性組成物により達成される。

【0015】(a)成分の重合体の、一般式1または2で示されるアルケニル基における R^1 としては例えば、直鎖アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、分岐アルキル基、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシルやアリール基、例えばフェニル基等を挙げることができ、1種類のみであっても、複数の種類の混合物であっても良い。さらに反応性、および原料入手性の点からは、メチル基が特に好ましい。本発明においては、 R^1 が水素でないことが重要である。これまでのヒドロシル化反応を利用した硬化系においては、通常、 R^1 は水素であったため、硬化物の機械的強度が不十分であった。本発明においては、 R^1 として炭素数10以下の炭化水素基を用いることにより、硬化物の機械的強度が向上する。

【0016】一般式1または2のアルケニル基は、重合体の分子鎖末端に対し、平均して少なくとも0.1個存在するのがよく、硬化性の点から好ましくは0.5~5個存在するのがよい。さらに好ましくは、0.8~2個存在するのがよい。良好なゴム弾性挙動を示す硬化物が得られるという点からは、0.9~1個存在するのが特によい。重合体1分子中に含まれるアルケニル基の数としては、1個以上あればよいが、十分な硬化性を得るためには平均1.5~4個が好ましい。重合体1分子中に含まれるアルケニル基の数が1個未満になると、硬化性が不十分となり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。

【0017】(a)成分の重合体の主鎖骨格としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。具体的に例示するならば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等のポリエーテル系重合体、アジピン酸等の二塩基酸とグリコールとの縮重合、ε-カプロラクトン等のラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、

イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、スチレン等との共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル等のモノマーを重合して得られる(メタ)アクリル系エステル系(共)重合体、前記(メタ)アクリル系モノマーと酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリサルファイド系重合体、ε-カプロラクタムの開環重合によるナイロン-6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン-66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン610等のポリアミド系重合体、例えばビスフェノールAと塩化カルボニルの縮重合によるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。

【0018】上記の各種主鎖骨格のうち、本発明の効果がより発現しやすいという理由で、硬化後にゴム弾性を有する柔軟な骨格のものが好ましい。それら骨格としては、上記のポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体、(メタ)アクリル系重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0019】(a)成分の主鎖がポリエーテル系重合体であるものについて以下に詳述する。主鎖骨格としては、 $-\text{R}-\text{O}-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、 R は炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中に分岐構造を有していても良い。

【0020】 R の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。 R としては特に $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ が好ましい。

【0021】ポリエーテル系重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。

【0022】開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコールや多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

【0023】モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、 α -ブチレンオキシド、 β -ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、 α -メチルスチレンオキシド等のアルキレンオキシド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリールグリシジルエーテル類等が挙げられる。

【0024】触媒としてはKOH、NaOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポリリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の既に公知のものが用いられる。KOHやNaOH等、従来のアルカリ触媒を用いた場合は、連鎖移動反応のために、数平均分子量が3000以上の重合体を得るのは困難であるが、複合金属シアン化物錯体触媒を用いると連鎖移動が少なく、高分子量でかつ分子量分布の狭い重合体を得られる。なお、数平均分子量の小さいポリエーテル系重合体に対し、塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、KOCH₃、NaOCH₃等を作用させ、さらに2官能以上のハロゲン化アルキル、例えばCH₂BrCl、CH₂Cl₂、CH₂Br₂等を反応させることによる鎖延長反応によっても、高分子量のポリエーテル系重合体を得ることができる。

【0025】本発明の目的である、硬化物の機械強度、特に引張り破断強度や伸びを改良するためには、ポリエーテル系重合体の分子量（サイズ排除クロマトグラフィーで測定した数平均分子量、以下、数平均分子量と略す）は3000～50000が好ましく、さらに好ましくは5000～30000である。数平均分子量が3000より小さいと、モジュラスは高くなるものの、伸びが小さく、その結果破断強度の小さい硬化物しか得られない。数平均分子量が50000を越えると、重合体が非常に高粘度となるため、ハンドリングが困難になる。

【0026】ハンドリングの観点からは、数平均分子量が同じであっても、分子量分布（サイズ排除クロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比）が狭い方が粘度が低くなり好ましい。好ましい分子量分布の範囲は1.6以下である。上記の複合金属シアン化物錯体触媒は、分子量分布の狭いポリエーテル系重合体を得られるという面からも好ましい重合方法である。

【0027】ポリエーテル系重合体の末端アルケニル基としては、合成の容易さから、特に一般式3または4：

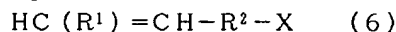
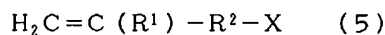
$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{R}^2-\text{O}- \quad (3)$$

$$\text{HC}(\text{R}^1)=\text{CH}-\text{R}^2-\text{O}- \quad (4)$$

（式中R¹は前記に同じ、R²は水素、酸素、および窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含

有する炭素数1から20の2価の有機基）で示されるアルケニル基が好ましい。R²は炭素数1から20の2価の有機基で、例えば；-CH₂-, -C₂H₄-, -C₃H₆-, -C₄H₈-, -C₅H₁₀-, -C₆H₁₂-, -C₇H₁₄-, -C₈H₁₆-, -C₉H₁₈-, -C₁₀H₂₀-, -CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -C₂H₄-CH(CH₃)-, -C₅H₄-, -CH₂-C₆H₄-, -CH₂-C₆H₄-CH₂-, -C₂H₄-C₆H₄-等の基が例示される。合成が容易である点で-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-が好ましい。更に、原料入手の容易さから、-CH₂-が特に好ましい。

【0028】末端に一般式3または4で示されるアルケニル基を有するポリエーテル系重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば、上記の各種重合法により得られる水酸基末端ポリエーテル重合体に、一般式1または2のアルケニル基を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法等が挙げられる。例えばエーテル結合によりアルケニル基を導入する場合は、Williamsonエーテル合成反応を適用することができ、ポリエーテル系重合体の水酸基末端に、NaOH、KOH、CH₃ONa、CH₃OK、*t*-BuOK等の塩基を作用させてメタルオキシ化により-OM（MはNaまたはK等）を生成した後、一般式5または6：



（式中R¹、R²は前記に同じ。Xは塩素、臭素またはヨウ素）で示されるアルケニル基含有ハロゲン化物を反応させる方法を用いることができる。

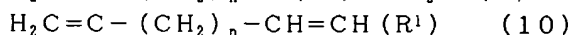
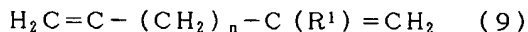
【0029】R¹としては前記したものをすべて好適に用いることができ、1種類のみであっても、複数の種類の混合物であっても良い。反応性、および化合物の入手性の面から、メチル基が特に好ましい。R²も前記したものをすべて用いることができ、1種類のみであっても、複数の種類の混合物であっても良い。合成が容易である点で-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-が好ましく、更に、反応性の高さ、原料入手の容易さから、-CH₂-が特に好ましい。

【0030】一般式(5)または(6)で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、H₂C=C(CH₃)-CH₂-Cl、H₂C=C(CH₃)-CH₂-Br、H₂C=C(CH₃)-CH₂-I、H₂C=C(CH₂CH₃)-CH₂-Cl、H₂C=C(CH₂CH₃)-CH₂-Br、H₂C=C(CH₂CH₃)-CH₂-I、H₂C=C(CH₂CH(CH₃)₂)-CH₂-Cl、H₂C=C(CH₂CH(CH₃)₂)-CH₂-Br、H₂C=C(CH₂CH(CH₃)₂)-CH₂-I、HC(CH₃)=CH-CH₂-Cl、HC(CH₃)=CH-CH₂-

Br、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{I}$ 等が挙げられ、特に、反応性の点から、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ が好ましい。更に、原料入手、および合成の容易さから $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が特に好ましい。

【0031】この方法において式1、または2のアルケニル基を導入する際、水酸基末端ポリエーテルに塩基を作用させた時点で、メタルオキシ化の進行に伴い、末端どうしが会合し、反応系が増粘するために、メタルオキシ化が完結せず、結果的にアルケニル基の導入率が低くなることがある。この傾向は、ポリエーテルの分子量が大きくなるほど顕著であり、本発明の目的である硬化物の機械的強度の向上にはマイナス要因となる。

【0032】このような場合は、上記のWilliamsonエーテル合成反応を2段階以上に分割すると、式1または2のアルケニル基をほぼ定量的に末端に導入することができるので好ましい。分割の回数は、2回以上であれば何回でもかまわないが、製造上の効率から2回が好ましい。2回に分割して行うだけで、定量的にアルケニル基を導入することができる。例えば、1回目の反応で水酸基に対して1当量より少なく塩基を添加すれば、メタルオキシ化の最終段階での急激な粘度の上昇が回避され、メタルオキシ化された末端に対して十分な量の、式5、6で示されるハロゲン化物を添加すれば、アルケニル基が末端に導入されるので、ここで一旦、反応系の粘度は塩基の添加前と同等となる。この後、残った水酸基に対して過剰量の塩基を作用させても、反応系の粘度上昇は微々たるものであり、さらにハロゲン化物を



(式中、 R^1 は前記に同じ、 n は0~20の整数)で示すジエン系化合物を反応させる方法(特開平4-103606号公報に記載)、 Si 珪酸アルミや塩基性化合物を作用させることにより脱ハロゲン化水素する方法(特開平1-261405号公報に記載)等が挙げられる。

【0037】末端に式1または2のアルケニル基を有するポリイソブレン、イソブレンとブタジエンの共重合体、ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレンの合成法としては、それぞれ対応する水酸基末端重合体に、上記のポリエーテル系重合体の製造に用いた方法、すなわち、水酸基末端に各種塩基を作用させてメタルオキシ化した後、一般式5または6の不飽和基含有ハロゲン化物を反応させる方法を用いることができる。この場合も、Williamsonエーテル合成反応を2回以上に分割して行うことが、アルケニル基を定量的に導入することができるので好ましい。

【0038】この他に、一般式1、2の不飽和基を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物

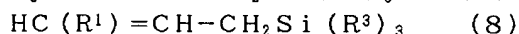
添加することにより、アルケニル基をほぼ定量的に導入することが可能となる。

【0033】なお、アルケニル基の導入率は、重合体の ^1H NMRにおいて、オレフィンプロトンと主鎖のプロトンの積分比より算出することができる。

【0034】アルケニル基の導入方法としては、これ以外に、式1や2のアルケニル基を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物を用いることもできる。

【0035】(a)成分の他の好ましい重合体として、炭化水素系重合体について詳述する。硬化してゴム弾性を発現する炭化水素系重合体としては、ポリイソブレン、イソブレンとイソプレンの共重合体、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエンの共重合体、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソブレン等が挙げられる。

【0036】末端に式1または2のアルケニル基を有するポリイソブチレンは、例えば、p-ジクミルクロライドや1, 3, 5-トリクミルクロライド等の開始剤を用い、 TiCl_4 等のルイス酸触媒の存在下、イソブチレンモノマーをカチオン重合し、しかる後にカチオン末端を各種の方法で変換することにより得られる。カチオン末端の変換法としては、例えば、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CH}_2\text{Si}(\text{R}^3)_3$ (7)



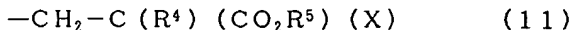
(式中、 R^1 は前記に同じ、 R^3 は炭素数10以下の炭化水素基)で示すアリルシラン類を反応させる方法(特開平2-248406号公報等に記載)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CH}_2\text{Si}(\text{R}^3)_3$ (7) 一般式7または8: 10 ;

を反応させる方法を適用することもできる。

【0039】本発明の(a)成分として好ましい他の重合体は、(メタ)アクリル系重合体である。分子末端に一般式1または2のアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、種々の公知の方法により合成することができる。例えば、特開平5-255415号公報に記載されている、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる方法、あるいは、特開平5-262808号公報に記載されている、水酸基を有するジスルフィドを用いて両末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体を合成し、さらに水酸基の反応性を利用してアルケニル基を導入する方法、等が利用できる。

【0040】分子末端に一般式1または2のアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を得るための、より効率的な方法は、特開平9-272714号公報等に記載されている、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒

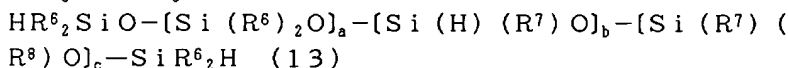
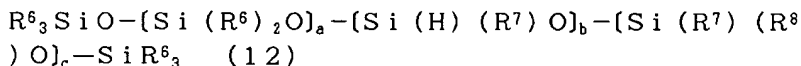
として用いる重合方法によって得られる、一般式 11:



(式中、 R^4 は水素またはメチル基、 R^5 は炭素数が1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを、式1または2のアルケニル基含有置換基に変換する方法である。

【0041】本方法は、最近精力的に研究されている原子移動ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerization)を利用するものであり、本重合のリビング性により、末端に式11で示すハロゲンを高い比率で有する(メタ)アクリル系重合体を得られ、このハロゲンを定量的に変換することにより、式1、2の不飽和基を高い比率で末端に有する(メタ)アクリル系重合体を得ることが可能となる。

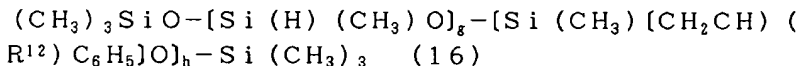
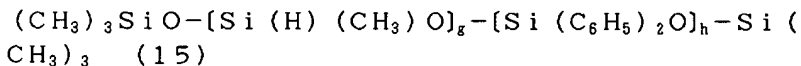
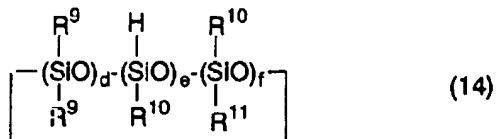
【0042】本方法においては、例えば、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{X}$ 、 $\text{R}^5\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{H})(\text{X})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^5$ (但し、 R^5 、 X は上記に同じ、 n は0~20の整数)等の α 位にハロゲンを有するエステル化合物やベンジル位にハロゲンを有する化合物を開始剤として用い、塩化第一銅、臭化第一銅等の一価銅化合物と2、2'-ビピリジ



(式中、 R^6 、 R^7 は炭素数1~6のアルキル基、またはフェニル基、 R^8 は炭素数1~10のアルキル基または炭素数7~10のアラルキル基、 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ の整数を示す)で表される鎖状ポリシロキサン、一般式14:

【0045】

【化1】



(式中、 R^{12} は水素またはメチル基、 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数、 C_6H_5 はフェニル基を示す)で表される鎖状シロキサンや、一般式17または18:

【0046】

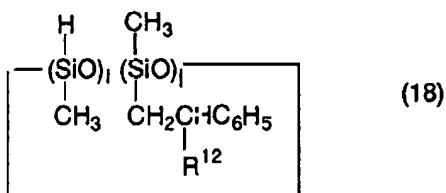
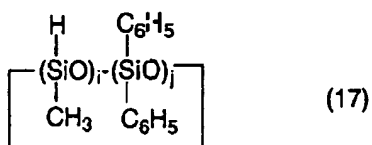
【化2】

ルから得られる銅錯体等の触媒存在下に、(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより、上記式11の末端を有する(メタ)アクリル系重合体を得た後、末端のハロゲンを適当な方法で変換することにより、目的とする重合体を得ることができる。

【0043】末端ハロゲンの変換方法としては、①上記重合後に、重合性のアルケニル基と、一般式1または2で示されるアルケニル基を併せ有する化合物を第二のモノマーとして反応させる方法、②一般式1、2のアルケニル基を有する有機錫化合物を反応させる方法、③式11の末端ハロゲンに対し、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてメタル化し、しかる後に式1、2のアルケニル基を有する求電子化合物を反応させる方法、④一般式1、2のアルケニル基を有するカルボン酸、フェノール、アミン系化合物を反応させる方法等が挙げられる。

【0044】本発明の(b)成分である、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物は、(a)成分の硬化剤として作用するものである。(b)成分の化合物としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。すなわち、一般式12または13:

(式中、 R^9 および R^{10} は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基、 R^{11} は炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~10のアラルキル基、 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を示し、かつ、 $3 \leq d+e+f \leq 10$ である)で表される環状シロキサンを用いることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらシロキサンの中でも、(a)成分の有機重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する一般式15、16:



(式中、 R^{12} は上記に同じ、 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ である整数、 C_6H_5 はフェニル基を示す)で示される環状シロキサンが好ましい。

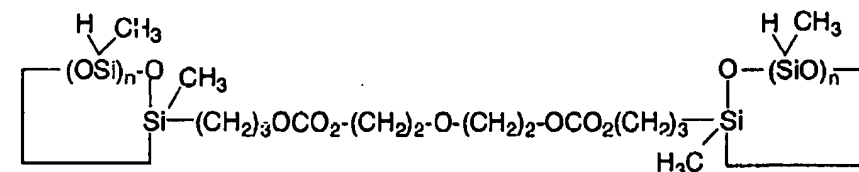
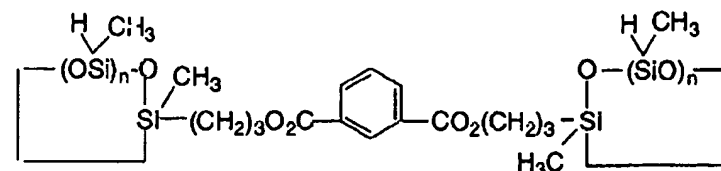
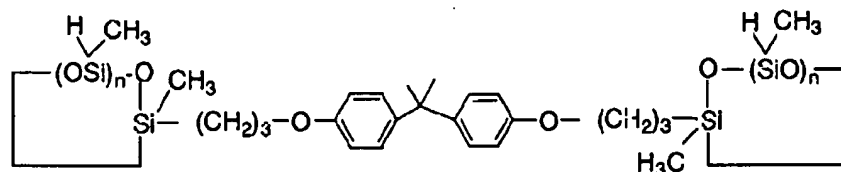
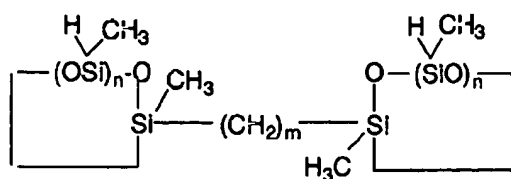
【0047】(b)成分の分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物に対し、式12~18

に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るように付加反応させて得られる化合物を用いることができる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O,O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物等が挙げられる。

【0048】式12~18に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上記のアルケニル基含有化合物をゆっくりと滴下することにより、該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(a)成分の重合体との相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0049】

【化3】



(mは5～20の整数、nは2～4の整数)

この他、(b)成分の具体例としては、特開平3-95266号公報、特開平3-200807号公報等に記されているものを使用できる。(a)成分の重合体と

(b)成分のヒドロシリル基含有化合物は、任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5を越えると、硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0050】(a)成分の重合体と(b)成分のヒドロシリル基含有化合物との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。本発明において使用される(c)成分のヒドロシリル化触媒としては、特に、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒が好適に用いられる。

【0051】本発明においては、硬化物の機械的強度を

向上させるため、一般式1あるいは2で示される不飽和基を末端に有する重合体を使用する。これらはいずれも二置換アルケニル基であり、これまでヒドロシリル化反応を用いた硬化系に一般的に使用されてきた一置換アルケニル基(一般式1、2においてR¹が水素であるもの)に比較して、立体障害が大きく、硬化反応が遅くなる。従って、ヒドロシリル化反応を利用した硬化系の特徴である、高温での速硬化性を保持するためには、より高活性な触媒が必要である。このような要求を満たす触媒が、前記した強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒である。

【0052】このような白金錯体における配位子として好ましいのは、オレフィン、アルキン、ビニルシロキサン等の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物、β-ジケトンまたはβ-ケトエステル等である。白金-オレフィン錯体のオレフィン配位子の具体例は1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 5-シクロオクタジエン等である。また、白金-ビニルシロキサン錯体の配位子の具体例としては、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3

ーテトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

【0053】強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒としてはこの他、白金-ホスフィン錯体（例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ ）、白金-ホスファイト錯体（例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$ ）、Ashbyの米国特許第3159601および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびに、Lamoreauxの米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体等が挙げられる。

【0054】これらの白金錯体の中でも、反応性の高さ、錯体の安定性、および入手性の点から、白金-ビニルシロキサン錯体が好ましく、特に、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体触媒が好ましい。

【0055】これらの白金錯体触媒は、単独で使用するもよく、二種類以上を併用しても構わない。

【0056】触媒の使用量としては特に制限はないが、(a)成分中の不飽和基1molに対して 10^{-1} ～ 10^{-8} molの範囲で用いるのがよい。好ましくは、 10^{-3} ～ 10^{-6} の範囲で用いるのがよい。使用量が 10^{-8} molより少ないと、硬化反応が非常に遅くなり、実用上好ましくなく、 10^{-1} molより多いと、経済的に不利となる。

【0057】上記の強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒以外にも、ヒドロシリル化触媒は数多く知られている。例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および上記以外の遷移金属触媒である。

【0058】ラジカル開始剤を例示するならば、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアシルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-tert-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0059】また、遷移金属触媒としては、例えば、塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、Ptメタル、Ptメタルをアルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に担持させたもの、ジカルボニルジクロロ白金、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 AlCl_3 や TiCl_4 等が挙げられる。しかし、これら触媒を用いた場合、硬化速度が遅くなり好ましくない。

【0060】本発明の(a)、(b)、(c)成分を混合し、加熱すれば発泡等の現象を伴うことなく深部硬化性に優れた均一な硬化物を得ることができる。硬化条件については特に制限はないが、一般に0～200℃、好ましくは30～150℃で、5秒～4時間硬化するのがよい。特に80～150℃の高温では、5秒～1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。

【0061】本発明の硬化性組成物には、(a)、(b)、(c)の必須3成分の他に、その使用目的に応じて、溶剤、接着性改良剤、ポットライフ延長剤、可塑剤、垂れ防止剤、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、顔料、発泡剤、増量剤等を適宜添加することができる。

【0062】本硬化性組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着剤、弾性接着剤、塗料、塗膜防水材、発泡体、電子電気部品用封止剤、ポッティング剤、フィルム、ガスケット、各種成型材料、歯科印象材等である。

【0063】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

(製造例1) 数平均分子量が3000のポリプロピレングリコールと CH_3ONa (メタノール溶液)を60℃で攪拌し、塩化メチレンを加えて分子量を増大させた。次に、3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し、110℃で反応を行い、末端にメタリル基を有するポリプロピレングリコールを得た(ポリマーA)。

(比較製造例1) 製造例1において、3-クロロ-2-メチル-1-プロペンの代わりに3-クロロ-1-プロペンをを用いた以外は全く同様にして、末端にアリル基を有するポリプロピレングリコールを得た。(ポリマーB)

(製造例2) 数平均分子量が2000のポリプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量が10000のポリプロピレングリコールを得た。続いてこのオリゴマーの末端水酸基に対して1.2倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、末端をメタルオキシ化した。ここに1.3倍当量の3-ク

クロ-2-メチル-1-プロペンを添加し、末端にメタリル基を有するポリプロピレングリコールを得た(ポリマーC)。

(製造例3) 数平均分子量が2000のポリプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量が10000のポリプロピレングリコールを得た。続いてこのオリゴマーの末端水酸基に対して0.8倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、末端をメタルオキシ化した。ここに0.9倍当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し反応させた。さらに、0.5倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、残った水酸基末端をメタルオキシ化した後、0.8倍当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し反応させることにより、末端にメタリル基を有するポリプロピレングリコールを得た(ポリマーD)。

(比較製造例2) 製造例3において、3-クロロ-2-メチル-1-プロペンのかわりに3-クロロ-1-プロペンをを用いる以外は全く同様にして、末端にアリル基を有するポリプロピレングリコールを得た(ポリマーE)。

(製造例4) 数平均分子量が2000のポリプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量が20000のポリプロピレングリコールを得た。続いてこのオリゴマーの末端水酸基に対して0.8倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、末端をメタルオキシ化した。ここに0.9倍当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し反応させた。さらに、0.5倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、残った水酸基末端をメタルオキシ化した後、0.8倍当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し反応させることにより、末端にメタリル基を有するポリプロピレングリコールを得た(ポリマーF)。

(製造例5) 数平均分子量が2000のポリプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量が25000のポリプロピレングリコールを得た。続いてこのオリゴマーの末端水酸基

に対して0.8倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、末端をメタルオキシ化した。ここに0.9倍当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し反応させた。さらに、0.5倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、残った水酸基末端をメタルオキシ化した後、0.8倍当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し反応させることにより、末端にメタリル基を有するポリプロピレングリコールを得た(ポリマーG)。

(製造例6) 数平均分子量が3000のポリプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量が19000のポリプロピレントリオールを得た。続いてこのオリゴマーの末端水酸基に対して0.8倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、末端をメタルオキシ化した。ここに0.9倍当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し反応させた。さらに、0.5倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液)を添加し、減圧下にメタノールを除去しながら、残った水酸基末端をメタルオキシ化した後、0.8倍当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加し反応させることにより、末端にメタリル基を有するポリプロピレントリオールを得た(ポリマーH)。

(比較製造例3) 製造例6において、3-クロロ-2-メチル-1-プロペンの代わりに3-クロロ-1-プロペンをを用いる以外は全く同様にして、末端にアリル基を有するポリプロピレントリオールを得た(ポリマーI)。

【0064】以上のようにして製造したポリマーA~Iの分子量(M_n)、および分子量分布(M_w/M_n)をサイズ排除クロマトグラフィーにより分析した。サイズ排除クロマトグラフィーは、ポリスチレンゲル(東ソー株式会社製)を充填したカラムに、移動相としてテトラヒドロフランを用いて、カラム温度40℃で測定した。アルケニル基の導入率は日本電子製JNM-LA400(400MHz)を用いた ^1H NMR分析により算出した。また、粘度をB型粘度計(BMタイプ、ローターNo. 4)により測定した。結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

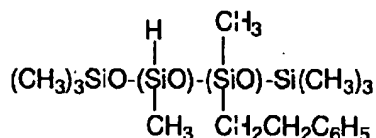
	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3
ポリマー	A	B	C	D	E	F	G	H	I
M_n	9000	9000	10000	10000	10000	20000	25000	19000	19000
M_w/M_n	2.3	2.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
末端基導入率 (%)	96	96	96	100	100	100	100	100	100
粘度 (Pa·s)	15	15	6	6	6	50	100	20	20
硬化時間 (秒) ¹⁾	15.4	9.0	15.0	14.8	9.1	20.2	15.7	12.1	7.4
硬化時間 (秒) ²⁾	30.6	14.9	28.2	28.0	15.6	40.0	30.3	22.7	14.7
M_{50} (MPa)	-	-	0.35	0.37	0.17	-	-	-	-
M_{50} (MPa)	0.27	0.12	-	-	0.26	0.34	0.29	0.51	0.23
M_{100} (MPa)	0.45	0.20	-	-	0.40	0.51	0.42	-	0.38
T_B (MPa)	0.52	0.49	0.42	0.40	0.46	0.66	0.79	0.53	0.57
E_B (%)	118	322	48	43	127	165	298	53	156
硬度 (-)	26	19	34	36	26	32	29	40	30

¹⁾ 硬化触媒として Pt VTS を使用。 ²⁾ 硬化触媒として塩化白金酸を使用。

(実施例 1～6 および比較例 1～3) 製造例 1～6 および比較製造例 1～3 で得られた各種ポリマーに、酸化防止剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製のイルガノックス-1010 を 1 部、それぞれ添加し溶解した。さらに、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体 (以下、Pt VTS と略記する) のキシレン溶液 (白金として 3 重量%)、または塩化白金酸のイソプロパノール溶液 (白金原子として 3 重量%) を、白金原子/アルケニル基がモル比で 5×10^{-4} 当量となるように添加し、十分攪拌した。ここに、表 4 で示されるポリハイドロジェンシロキサン化合物を、ヒドロシル基/アルケニル基がモル比で 1.1 となるように添加した。

【0066】

【化 4】



得られた硬化性組成物を少量、爪楊枝ですくいとり、120℃に加熱したホットプレート上に滴らし、ゆっくりとかきまぜながらゲルが生成するまでの時間 (硬化時間) を測定した。結果を表 1 に示す。

【0067】次に、白金触媒として Pt VTS を添加した各組成物を、厚さ 3 mm の型枠に流し込み、減圧下に脱泡した後、80℃のオーブンで 10 分、さらに 120℃のオーブンで 30 分加熱することにより、発泡のない、均一な硬化物を得た。これら硬化物から JISK-6301 に準拠した 3 号ダンベルを打ち抜き、引張り速度 200 mm/min、23℃で引張り試験を実施し、30% 伸長時モジュラス (M_{30})、50% 伸長時モジュ

ラス (M_{50})、100% 伸長時モジュラス (M_{100})、破断強度 (T_B)、および破断伸び (E_B) を測定した。測定は、1 サンプルについて $N=3$ で行い、その平均値を測定値とした。結果を表 1 にまとめた。また、上記の厚さ 3 mm の硬化物を 4 枚重ね合わせ、硬度計により Shore A 硬度を測定した。測定は 5 回行い、その平均値を測定値とした。結果を表 1 に示す。

<硬化時間>表 1 より硬化触媒に Pt VTS を用いた場合、メタリル末端ポリマーは、アリル末端ポリマーに比較して、硬化時間が若干長くなるものの、その差は小さい (実施例 1 と比較例 1 の比較、実施例 2、3 と比較例 2 の比較、実施例 6 と比較例 3 の比較)。一方、塩化白金酸を触媒として用いた場合は、メタリル末端ポリマーでは、硬化が顕著に遅くなる。

<機械強度>表 1 より実施例 1 と比較例 1 の比較、実施例 2、3 と比較例 2 の比較、および実施例 6 と比較例 3 の比較より、主鎖骨格が同一で、末端構造をアリル基からメタリル基に置き換えることにより、硬化物のモジュラス及び硬度が向上することが明らかである。実施例 3、4、5 の比較より、主鎖骨格の分子量の増大とともに破断強度と伸びが向上することが明らかである。また、実施例 2 と 3 の比較より、メタリル基の導入を 2 段階に分割して行うことにより、硬化物のモジュラスと硬度が向上することがわかる。

【0068】

【発明の効果】本発明においては、(a) 成分として一般式 1 または 2 のアルケニル基を末端に有する重合体を用い、(c) 成分の硬化触媒として、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体を用いることにより、ヒドロシリル化を利用する硬化系の特徴である高温での速硬化性を損なうことなく、従来よりも機械強度の改善された硬化物を得ることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA06 AA12 AA32 AA52 AC25
AC52 AC67 AE08 GA01 GC06
4J002 AA03W AC11W BB20W CH05W
CP04X CP12W CP16W CP18W
EE047 EX006 EX007 FD14X
FD146 GH00 GJ01 GJ02
GQ00
4J100 AA02P AA03Q AA06P AB02P
AB02Q AG04Q AL03P AM02P
AM02Q AS02P AS02Q AS03P
AS03Q AS07P CA01 CA04
CA31 HA03 HA35 HA53 HA55
HA62 HC29 HC34 HC39 HC51